

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-185277

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

B01D 71/02  
B01D 69/12  
C01B 3/50

(21)Application number : 06-273995

(71)Applicant : BEND RES INC

(22)Date of filing : 08.11.1994

(72)Inventor : EDLUND DAVID J

(30)Priority

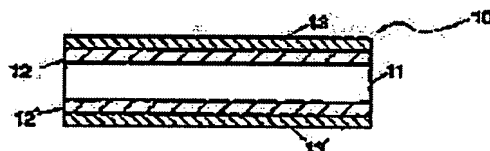
Priority number : 93 148999 Priority date : 08.11.1993 Priority country : US

## (54) COMPOSITE HYDROGEN SEPARATION METAL MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable composite metal membrane having hydrogen permeability and hydrogen selectivity for separating hydrogen from other gases.

CONSTITUTION: This composite metal membrane 10 is provided with a hydrogen permeable non-porous base metallic layer 11 and hydrogen permeable non-porous coated metallic layers 13 and 13', which are separated from the non-porous base metallic layer 11 with hydrogen permeable intermediate layers 12 and 12' and each of the intermediate layer is not a pure metal or a metal alloy and is one free from forming a thermodynamically hydrogen non-permeable layer at 400-1,000°C by the reaction with hydrogen, the base metal or the coated metal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the compound metal membrane for hydrogen separation, it has the hydrogen permeability non-\*\*\*\* base metal layer and hydrogen permeability non-\*\*\*\* covering metal layer which are separated by the hydrogen permeability middle class. Said interlayer sets not in a pure metal or a metal alloy but in temperature of 400-1000 degrees C. The compound metal membrane for hydrogen separation characterized by being what does not form the stable layer of hydrogen impermeability thermodynamically by the reaction with hydrogen, the reaction with said base metal, or the reaction with said covering metal.

[Claim 2] said base metal -- the [ of a hydrogen permeability lanthanide; periodic table ] -- the [ IB group and ] -- the [ an III B group and ] -- the [ an IVB group and ] -- the [ VB group and ] -- the [ a VII B group and ] -- the compound metal membrane according to claim 1 characterized by being the metal chosen from the group which consists of a hydrogen permeability alloy which contains hydrogen permeability transition metals [ from a VIIIB group ]; and said metal 20% of the weight or more.

[Claim 3] Said covering metal is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by a physical target being [ in / said covering metal is a metal chosen from the group which consists of a hydrogen permeability alloy of hydrogen permeability transition metals and this metal, and / the temperature of 400 degrees C or more ] chemically stable.

[Claim 4] said covering metal -- essential -- the [ of a periodic table ] -- the [ a VII B group and ] -- the compound metal membrane according to claim 3 characterized by being the transition metals from a VIIIB group, and the metal chosen from the group which consists of an alloy which contains said metal 20% of the weight or more.

[Claim 5] Said covering metal is a compound metal membrane according to claim 4 characterized by being the metal essentially chosen from the group which consists of Fe, Mn, nickel, Pd, Pt, and Ru.

[Claim 6] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being microporosity.

[Claim 7] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being an aluminum oxide.

[Claim 8] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1

characterized by being a lanthanum trioxide.

[Claim 9] Said middle class is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being molybdenum oxide.

[Claim 10] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being silicon oxide.

[Claim 11] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being tungstic oxide.

[Claim 12] Said interlayer is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being yttrium oxide.

[Claim 13] Said middle class is a compound metal membrane according to claim 1 characterized by being sulfuration vanadium.

[Claim 14] It is the compound metal membrane according to claim 1 which said base metal is vanadium, and the; aforementioned covering metal is a metal chosen from the group which consists of palladium, platinum, and its alloy, and is characterized by the; aforementioned interlayer being a porosity aluminum oxide.

[Claim 15] It is the compound metal membrane according to claim 1 which said base metal is vanadium and is characterized by said covering metal being an alloy containing 20 % of the weight of nickel, and 80 % of the weight of copper.

[Claim 16] It is the compound metal membrane according to claim 1 which said base metal is vanadium and is characterized by said covering metal being palladium.

[Claim 17] It is the compound metal membrane according to claim 1 which said base metal is vanadium and is characterized by said covering metal being nickel.

[Claim 18] It is the compound metal membrane according to claim 1 which said base metal is vanadium and is characterized by said covering metal being platinum.

[Claim 19] The hydrogen separation approach characterized by to separate the hydrogen which hit separating hydrogen from other gases, contact a hydrogen content supply gas style and the compound metal membrane for hydrogen separation according to claim 1 to the bottom of the condition which made the hydrogen partial pressure by the side of supply of said compound metal membrane higher than the hydrogen partial pressure by the side of transparency of said compound metal membrane, and said compound metal membrane is made to penetrate hydrogen alternatively, and penetrates said compound metal membrane.

[Claim 20] The approach according to claim 19 characterized by said temperature being 400 degrees C or more.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of separating hydrogen from other gases using the compound metal membrane for hydrogen separation, and this

film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hydrogen permeable film is better known than before, and it is usually classified into three kinds of a poly membrane, the inorganic (nonmetal porosity or non-\*\*\*\*) film, and precise metal membrane (non-\*\*\*\*). A poly membrane has a limitation in the selectivity over hydrogen as compared with other gas, and it has the fault that a limitation is in the resistance over the reactant chemical which has existed in the resistance over an elevated temperature, and typical distributed gas further.

[0003] For example, the hydrogen permeable film of the porosity which consists of an aluminum oxide, silicon oxide, titanium oxide, a magnesium oxide, chrome oxide, tin oxide, and an inorganic molecule like various zeolites is studied. As an example, there are some which are indicated by "Hsief, 33 Catal.Rev.Sci.Eng.1 (1991)." Although this film shows very high hydrogen permeability, these have the fault of presenting hydrogen selectivity very low for the property of porosity. It is also known that a non-\*\*\*\* inorganic oxide has permeability to the hydrogen of an ion gestalt. U.S. Pat. No. 5,094,927 -- the [ of silicon oxide and a periodic table ] -- the [ the oxide of an IVB group, VB group, a VIB group, and a VIII group, and / of a periodic table ] -- an IIA group and \*\* An IIIB group's fluoride is used as the base and the ingredient (a solid-state proton conductor is called) which has permeability to a hydrogen ion is indicated. Furthermore, the diffusion coefficient to which a hydrogen ion penetrates the oxide of molybdenum and a tungsten is reported by "JCS Faraday Trans.I.730" (1976) of Sermon and others.

[0004] This solid-state proton conductor is used by installing these between the cathode in a fuel cell, and an anode, and, thereby, transportation of the net of hydrogen is performed between a cathode and an anode. However, this solid-state proton conductor is usually weak, and permeability over hydrogen is comparatively low, and, generally he does not have a report about the use as a hydrogen demarcation membrane. As an exception, there is silicon oxide film of non-\*\*\*\* and it is reported for this film to be able to make hydrogen penetrate through silicon oxide according to the activation surface-transport mechanism along a grain boundary. Gavalas \*\* -- refer to "44 Chem.Eng.Sci.1829" (1989). Although this precise silicon oxide film has very high selectivity [ as opposed to hydrogen as compared with nitrogen ], its reactivity with the steam in an elevated temperature is too weak and high, and the application is restricted further.

[0005] The precise metal membrane (non-\*\*\*\*) which has alternative permeability to hydrogen is also well-known. the [ both whose United States patents are / for example, / like / are indicated by United States patent 4,388,479th and No. 3,393,098, and / for example, the palladium alloy catalyst film ] -- the [ a VIIB group and ] -- a VIII group's alloy film is indicated. This metal membrane has nearly perfect selectivity to hydrogen as compared with other gases, can operate it at an elevated temperature (to about 1000 degrees C), is the point of having chemical resistance to the gas in a feed-materials style, and is superior to a poly membrane and the inorganic (nonmetal) film. However, since palladium is very expensive, efforts that a hydrogen permeability compound metal

membrane will be manufactured are performed by covering some base metals of a cheap transition metals alloy with palladium or a palladium alloy. For example, refer to U.S. Pat. No. 4,468,235 and No. 3,350,846. The palladium of a little chisel is comparatively used for the palladium or the palladium alloy which covers this base metal top, chemical resistance is given to a base metal by this, and, in a certain case, the rate of adsorption of the hydrogen to a metal membrane front-face top increases. However, this covering metal membrane has the inclination which a covering metal diffuses in a base metal under a hot service condition, and has the fault of the proper that the hydrogen permeability and chemical resistance which are acquired by this compound metal membrane by this will disappear. The hydrogen permeability compound metal membrane of non-\*\*\*\* is indicated by U.S. Pat. No. 4,496,373, and there is a problem of the diffusion between metals about the base metal alloy of the specific presentation covered with the palladium alloy of a specific presentation in it at this compound metal membrane. However, it is convenient, although the presentation of a palladium alloy plate and a base metal alloy is limited to the narrow range and palladium is distributed not into a base metal alloy but into a covering metal. Therefore, in case this research chooses the metal used for it not being general current, needing the severe control about an alloy presentation, and manufacturing the film, fluctuation is hardly allowed.

[0006] In order to make easy diffusion association of the hydrogen permeability metal membrane to a metal substrate, preparing an intermediate reaction layer is known. For example, the method of manufacturing the film component used for the hydrogen eliminator based on diffusion by diffusing - welding the film of palladium or a palladium alloy to the metal substrate which is not limited to the Russia country patent No. 1,058,587 is indicated. Especially for the above-mentioned Russia country patent No. 1,058,587 Saturate a hydrogen permeability covering metal with an elevated temperature first, and, subsequently the so-called hydrogen load (so-hydrogen-loaded) covering metal is cooled. It migrates to the whole area between the base metals and covering metals a base metal and whose covering metal are the areas which should be welded to \*\* at one after that. Make detailed powder put as "a reactant gasket", high pressure (2000-2500psi) and an elevated temperature (650-700 degrees C) are made overly to act on the complex of a metallic oxide subsequently generated, and "diffusion welding" is attained between a covering metal and a base support metal. Diffusion welding is the result of a metallic-oxide "reactant gasket" interlayer being completely returned to a pure metal by the hydrogen by which desorption was carried out from the hydrogen load covering metal. However, (1) Whether the film of palladium or a palladium alloy has adhered only to the edge section of a metal substrate through diffusion joint welding, and (2) The point whether the film of palladium or a palladium alloy has covered completely the front face of a metal substrate and diffusion joint welding is unknown. In the case of the 1st, a membranous weld zone does not need hydrogen permeability. It is only required for this that hydrogen should penetrate the non-weld of the film of palladium or a palladium alloy, the hydrogen permeability part of the film of a parenthesis is not a compound metal membrane, but it is because it is only the

film of palladium or a palladium alloy rather. It is becoming so expensive that it being necessary to make the fault in this case into sufficient thickness to make the film of palladium or a palladium alloy into independence nature, therefore the film not being received. In the case of the 2nd, the bipolar membrane obtained has the interlayer of a metal or a metal alloy, and this film follows the fall of the total hydrogen permeability of the film concerned on it.

[0007] The purpose of this invention is to offer the approach of solving the above and other faults of the conventional hydrogen permeability compound metal membrane, and separating hydrogen from other gases using the outstanding compound metal membrane for hydrogen separation, and this film.

[0008] This invention relates to the approach of dividing hydrogen into other gas and selection targets, using a hydrogen permeability and compound metal membrane stable at hydrogen selectivity, and this film. The essential structure of the above-mentioned film consists of a non-\*\*\*\* hydrogen permeability base metal and the non-\*\*\*\* hydrogen permeability covering metal separated by the hydrogen permeability interlayer, however it is a pure metal or not a metal alloy but standard operating temperature, and it is thermodynamically stable in the semantics which does not react with hydrogen under existence of hydrogen, or reacts with a base metal or a covering metal, and does not form a hydrogen impermeable layer. [ of the interlayer ] Such bipolar membrane prevents most mutual metal diffusion between a base layer and a covering metal by the operating condition, a base metal makes it possible to hold the hydrogen permeability, and a high flow rate and a membranous long life are acquired with two properties.

[0009] All bipolar membrane and the configuration layer of those can penetrate hydrogen gas alternatively. Like before The feed gas by which the main description contains hydrogen and other gas, for example, nitrogen, a carbon monoxide, a hydrogen sulfide, a steam, ammonia or methane, ethane, a propane, or a hydrocarbon like an olefin is set to a membranous transparency side. It can use for separating hydrogen with other gas with the conventional method which consists of collecting the hydrogen which was generally 400 degrees C or more in temperature, and is related with a hydrogen partial pressure, was contacted with the high hydrogen partial pressure by the side of membranous feed, was made to penetrate hydrogen alternatively through bipolar membrane, and was penetrated. Since the film penetrates hydrogen alternatively at <400 degree C temperature (0 degree C - 50 degrees C), for example, ambient temperature, it is used for the film separating hydrogen also at low temperature, such as this, and since membranous hydrogen permeability falls at low temperature, only an economical limit is received. Moreover, it is not necessary to collect transparency hydrogen, and it can be burned, and can be used as water or can be removed from a membranous transparency side using eradication gas. Moreover, bipolar membrane is useful also to a hydrogen separation method which is indicated by U.S. Pat. No. 5217506. The hydrogen selectivity of bipolar membrane is remarkable, and it is 500 degrees C, and is a transparency side, and the flow rate (flux) of  $\geq 0.001 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ , and hr shows the selectivity of  $\geq 100$  with the partial pressure of the

hydrogen in ambient pressure at 100psig(s) (7.03kg/cm<sup>2</sup> gage).

[0010] The bipolar membrane of this invention is especially stable under hot conditions. When being exposed to a transparency side with  $\geq 500$  degree C and an ambient temperature at the hydrogen feeder current of 100psig(s) (7.03kg/cm<sup>2</sup> gage), it covers at 700 degrees C for 100 hours, and especially bipolar membrane covers the consecutive operation time amount by 1500 hours at 500 degrees C, and holds  $\geq 20\%$  of the first flow rate. As shown here, this stability can be directly returned to existence of an interlayer. the base metal of the metal membrane of this invention -- the [ periodic table ] -- it is chosen out of the hydrogen permeability alloy which contains hydrogen permeability transition-metals; hydrogen permeability lanthanide metal [ of IB, IIIB, IVB, VB, VIIB, and a VIIIB group ]; and the above-mentioned metal  $\geq 20\%$  of the weight, and can consider as the thickness of 10-250 microns.

[0011] Covering metals are stable hydrogen permeability transition metals chemically and physically at the temperature of at least 400 degrees C, and are \*\*\*\*\* . Preferably [ choosing out of the transition metals of VIIB and a VIIIB group ], and most preferably, it is the hydrogen permeability alloy which contains Fe, Mn, nickel, Pd, Pt, Ru, and the above-mentioned metal  $\geq 20\%$  of the weight, and it is desirable that it is the thickness of 0.01-25 microns.

[0012] Since hydrogen must be easily diffuse through each class of the film including an interlayer, an interlayer's important description be form from the matter which do not form the matter stable on a thermodynamics target, the compound, or mixture of hydrogen impermeability by react with either a base metal or a covering metal at the temperature of the range of about 400 degrees C - about 1000 degrees C. The "thermodynamically stable" matter, a compound, or mixture means the matter, the compound, or mixture which is smallness in about 10kcal/mol here in the temperature the free energy of formation, such as it, generally starts. "Hydrogen impermeability" means the matter, the compound, or mixture to which the hydrogen of a compound metal membrane or the permeability of a hydrogen ion is made to fall remarkably to hydrogen before forming hydrogen opaque medium, a compound, or mixture, or hydrogen ion permeability here, after being formed in a compound metal membrane. Here, although the hydrogen or the hydrogen ion permeability of bipolar membrane are the hydrogen pressure force of 100psig(s) (7.03kg/cm<sup>2</sup> gage), and about 400 degrees C or more as the rate of hydrogen permeation carries out "falling remarkably", it means there being more first values after about 100-hour actuation than 80%, and falling at temperature lower than about 1000 degrees C. Especially the middle class is based on hydrogen under an operating condition (temperature of the range of 400-1000 degrees C), or is thermodynamically stable to reduction of the oxide by either of the base metals or a sulfide.

[0013] In case the matter suitable for using as an interlayer is selected, it is important to take into consideration the susceptibility of the base metal for forming an interlayer and a hydrogen impermeable layer. For example, \*\* of the periodic table The hydrogen permeability transition metals from IIIB, IVB, and VB group are \*\* of the periodic table.



Reactivity is size more remarkably than the hydrogen permeability transition metals of VIIB and a VIII group. Therefore, when selecting a base metal from the former group, as for a typical interlayer, it is desirable that it is the oxide of aluminum and silicon. However, it is \*\* about a base metal. In selecting from VIIB and a VIII group The typical middle class A lanthanide metal, a scandium, an yttrium, aluminum, All the oxide of silicon, boron, molybdenum, a tungsten, vanadium, a hafnium, and niobium, the carbide of sulfide; silicon, and a nitride; Titanium, The carbide of niobium, vanadium, a tantalum, a hafnium, and a zirconium, a nitride, silicide; SUKAUJIUMU, and the fluoride; zeolite of an yttrium; it is desirable to select from the wide range class containing graphite; and a diamond.

[0014] The middle class is good to consider as the thickness of 0.1-300 microns, it applies him as a continuation layer between a covering metal and a base metal, and he is useful to decreasing remarkably in it not only preventing contact between a base metal and a covering metal, but all elements other than hydrogen carrying out counter diffusion between a base metal and a covering metal. An interlayer can be taken as non-\*\*\*\* or porosity, when satisfying conditions besides the above. When an interlayer is porosity, an average aperture is equal to the thickness of a covering metal layer, or what is smaller than thickness is desirable.

[0015] The suitable example of the five-layer compound metal membrane 10 equipped with the two-layer covering metal layer 13 and 13' is shown in drawing 1 at the base metal layer 11, the two-layer microporosity interlayer 12, and 12' list. an interlayer and a covering metal layer -- respectively -- two-layer -- although 13 and 13' shows to 12 and 12' list, the compound metal membrane of the essential three-tiered structure of this invention equipped with each monolayer 12 and 13 is also a useful example. Moreover, the covering metal layer 13 and 13' can also consist of 2 or a three or more-layer layer.

[0016] Manufacture of the compound metal membrane of this invention (1) The laminated layers method using high temperature and a high pressure, for example, equilibrium heat pressurization; (2) roll clad; (3) heat evaporation; (4) chemistry - or plasma-vacuum evaporation; it reaches. It can attain by various approaches including (5) anodic oxidation, other chemical oxidation styles, or an electrolytic oxidation method. Drawing 2 shows manufacture by temperature / pressure laminated layers method in a graph. The compound metal membrane shown in drawing 1 in front of a laminating is decomposed into drawing 2 , a sectional view shows, and the same number shows the same component among drawing. 15' It reaches stainless steel press plate 15, and is shown in drawing 2 R> 2 at the graphite gasket 14 and 14' list. The graphite gasket 14 and 14' close that a laminating media is put to air, and protect it to oxidation. As for the middle class, it is desirable by depositing an inorganic oxide or a sulfide layer on a base metal first to cover a base metal chemically. In the case of oxide, a base metal is the precursor 4 (or the amount of catalysts and Si4 (OMe) of a dark hydrochloric acid) to oxide, for example, SiCl<sub>4</sub>, and WCl<sub>6</sub>. Or MoCl<sub>5</sub> Or the solution of the alkoxide of aluminum, La, or Y is covered with spraying, spinning, or immersion, subsequently it hydrolyzes, and an oxide layer is formed. Or it is aluminum 2O<sub>3</sub> again. A layer can form anodic oxidation or aluminum by oxidizing

chemically or in electrolysis. the case of metallic sulfide -- a base metal -- a pressure and temperature only high in sulfide gas, for example, a hydrogen sulfide, -- a short time -- for example, what is necessary is to just be exposed for 5 - 15 minutes Or they are the precursor 6 to a sulfide, for example,  $WCl_6$  and  $MoCl_5$  about a base metal again. Or  $VCu_2$  What is necessary is to cover a solution with spraying, spinning, or immersion, to make it react with a hydrogen sulfide by it subsequently, and just to form a sulfide layer. In addition, other approaches of putting oxide or a sulfide layer are approaches by the plasma deposition or vacuum evaporation to a base metal of desired oxide or a sulfide.

[0017]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

It has an example 1 vanadium base metal layer, and they are the both sides  $SiO_2$  Five-layer nickel/ $SiO_2$  / V/ $SiO_2$  / nickel compound metal membrane which covers with a layer and comes to cover both  $SiO_2$  two-layer with a nickel layer further were manufactured using the following procedures. The good mechanical property was given to bipolar membrane, using the vanadium disk whose diameter is 5cm and whose thickness is 152micro as a base metal layer. Chemical inertness was given to bipolar membrane, using the nickel foil whose thickness is 25micro as covering material.

[0018] It is in charge of manufacturing a compound metal membrane, and is  $SiCl_4$ . By immersing a vanadium disk in 1M solution which dissolved in the methylene chloride at a room temperature, it is  $SiO_2$ . The dipcoat of the thin layer was carried out to the both sides of a vanadium disk. It is  $SiCl_4$  as a methylene chloride solvent evaporates.  $SiO_2$  whose thickness it hydrolyzes quickly under existence of the moisture in atmospheric air, and is about 25micro The film formed.  $SiO_2$  Good adhesion was observed between a layer and vanadium. Next, it is  $SiO_2$  as shown in drawing 2 . The laminating of the vanadium disk and nickel foil which were covered was carried out under the pressure of 20000pound (9,072kg) at 700 degrees C for 4 hours, and bipolar membrane was manufactured. Thus, the manufactured bipolar membrane was flexibility, and when it was made to curve, it did not show the signs of delaminate.

[0019] The average hydrogen flow rate which passes along bipolar membrane was measured in 700 degrees C using the hydrogen gas supply style of 99.999% of purity of 100psig (780kPa). (Transparency hydrogen was ambient pressure.) It is mediation  $SiO_2$  on the vanadium disk of the same thickness about the nickel foil of the thickness same for a comparison. The average hydrogen flow rate which passes along three layer membranes of the contrast manufactured by carrying out a direct laminating was measured under the same conditions, without using a layer. The result of the average hydrogen flow rate ( $m^3 / m^2$ , and time amount) about the initial flow rate after 50-hour actuation is shown in the following table 1.

[0020]

[Table 1]

[0021] The layer (namely, layer which has the lowest hydrogen permeability) which shows the maximum resistance to hydrogen permeability about this five-layer bipolar membrane was a thin nickel coat (the marginal hydrogen flow rates which pass along the nickel film whose diameter is 5cm, and whose thickness is 25micro were 0.9m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and time amount). Since the actual measurement of the hydrogen permeation rate which passes along bipolar membrane was not able to exceed the transmission rate which passes along the layer of each chemically different film, the nickel coat of nickel/SiO<sub>2</sub> / V/SiO<sub>2</sub> / nickel film restricted the whole hydrogen flow rate.

[0022] As this example shows, he is Nakama SiO<sub>2</sub>. The five-layer compound metal membrane which has a layer is Nakama SiO<sub>2</sub>. A flow rate higher than the three-layer contrast film which does not have the layer, and a long life (67% of the initial flow rate was held) are shown, and this is SiO<sub>2</sub>. An interlayer shows that it is effective for preventing too much fall of a hydrogen flow rate.

[0023] 27 layer nickel/Cu/SiO<sub>2</sub> of examples / V/SiO<sub>2</sub> / Cu/nickel compound metal membrane was manufactured as follows. The vanadium disk whose diameter is 5cm and whose thickness is 152micro was used as a base metal layer. Chemical inertness was given to bipolar membrane, using the two-layer nickel/Cu foil (it manufactured by carrying out the laminating of nickel foil and 25micro Cu foil which are 6micro) whose thickness is 31micro as covering material. Thin (<=25micro) SiO<sub>2</sub> between a vanadium disk and a nickel/Cu coat It is Si (OMe)<sub>4</sub> to the methanol containing dark HCl of the amount of catalysts, using a layer as an interlayer. This interlayer was deposited by carrying out rotation spreading of the 1M dissolved solution at a vanadium disk. SiO<sub>2</sub> The laminating of the vanadium disk and nickel/Cu foil which were covered is carried out almost like an example 1, and it is the Cu side SiO<sub>2</sub> It was made to face a layer.

[0024] Thus, the average hydrogen flow rate which passes along the manufactured bipolar membrane was measured by the same approach as an example 1. It is mediation SiO<sub>2</sub> on the vanadium disk of the same thickness about the nickel/Cu foil of the thickness same for a comparison. The average hydrogen flow rate which passes along five layer membranes of the contrast manufactured by carrying out a direct laminating was measured under the same conditions, without using a layer. The result after 72-hour actuation is shown in the following table 2.

[0025]

[Table 2]

[0026] It is SiO<sub>2</sub> between Cu and V so that clearly. The seven-layer bipolar membrane which has an interlayer is middle SiO<sub>2</sub>. The flow rate higher than the five-layer contrast film which does not have the layer, and the stable hydrogen flow rate were shown.

[0027] 35 layer nickel of examples / sulfuration V/V / sulfuration V/nickel compound metal membrane was manufactured as follows. nickel foil whose thickness is 6micro on the other hand was used as covering material, using the vanadium disk whose diameter is 5cm and whose thickness is 152micro as a base metal. This middle class was formed in the both sides of a vanadium disk by exposing a vanadium disk to H<sub>2</sub> S of 30psig(s) (234kPa) for 10 minutes at 700 degrees C, using a sulfuration vanadium thin layer as the middle class. Adhesion good between a sulfuration vanadium layer and a vanadium disk was observed. Next, the laminating of the vanadium disk and nickel foil which were covered with sulfuration vanadium was carried out under the pressure of 20000pound (9072kg) at 700 degrees C for 4 hours.

[0028] The average hydrogen flow rate which passes along this bipolar membrane was measured by the same approach as an example 1, and it compared with the average hydrogen flow rate which passes along three layer membranes of the contrast manufactured by carrying out the direct laminating of the nickel foil of the same thickness, without using a mediation sulfuration vanadium layer under the same conditions on the vanadium disk of the same thickness. The result after 50-hour actuation is shown in the following table 3.

[0029]

[Table 3]

[0030] Although the five-layer bipolar membrane which has a sulfuration vanadium interlayer showed the comparatively low hydrogen flow rate first, 50 hours after, it showed the larger hydrogen flow rate of the corresponding three-layer nickel/V/nickel contrast film which does not have the interlayer than 10 times, so that clearly. (For the flow rate which passes along the five-layer bipolar membrane of this example, a sulfuration vanadium interlayer's hydrogen permeability is SiO<sub>2</sub>. Since it was lower than a layer, it was lower than the thing of an example 1)

[0031] 45 layer Pd/SiO<sub>2</sub> of examples / V/SiO<sub>2</sub> / Pd compound metal membrane was manufactured as follows. Palladium foil with a thickness of 25 micrometers was used as quality of a coating, using a vanadium disk with a diameter [ of 5cm ], and a thickness of 30 micrometers as a base metal. SiO<sub>2</sub> The thin layer was used as an interlayer. SiO<sub>2</sub> A layer to each 1st page of two diameter the test pieces of 5cm of Pd thin film It is HCl of the amount of catalysts on the front face of Pd first. The thin film of the included methanol is prepared. Next, it is Si (OMe)<sub>4</sub> until each Pd front face is covered completely, before evaporating a methanol/HCl. Si<sub>4</sub> by the reaction with; atmospheric air moisture made to deposit by being dropped (OMe) It is thin (<=25micrometer) SiO<sub>2</sub> by hydrolysis. The layer was obtained. SiO<sub>2</sub> They are two test pieces of a covering Pd foil SiO<sub>2</sub> It has arranged on both sides of the vanadium disk under a layer. Next, all assemblies have been directly arranged on a radiographic examination cel, into the radiographic examination, the gas supply pressure of 100psig(s) (780kPa) was used, the laminating was carried out at 700 degrees C, and laminated material was obtained. The average hydrogen flow rate which passes along bipolar membrane was made into the bottom of the same condition as an example 1 about 6 timing measurement, and being stabilized in 3 / m<sup>2</sup>, and hr 25.3m about 2 hours after was surveyed. This high flow rate is the result of using the palladium which has high permeability to hydrogen by using palladium as a covering metal from not nickel or nickel / copper alloy but nickel or nickel / copper alloy. The flow rate by which after actuation of 50 hours passes along the film was uniformly maintained by 3 / m<sup>2</sup>, and hr 25.3m. This shows that the film holds 100% of the original flow rate.

[0032] Because of a comparison, it is mediation SiO<sub>2</sub> to the vanadium foil of the same thickness about the palladium foil of the same thickness in the three-layer contrast film. It manufactured by carrying out a direct laminating, without using a layer, and the average hydrogen flow rate which passes along this three-layer contrast film was measured under the same condition. The early value of 19m, even to 3 / m<sup>2</sup>, 14m<sup>3</sup> 6 hours after hr / m<sup>2</sup>, and hr, the flow rate which passes along this three-layer contrast film decreases steadily next to 0.91m<sup>3</sup> after 50-hour actuation / m<sup>2</sup>, and hr, and is Nakama SiO<sub>2</sub>. It was shown that the film which does not use a layer holds 5% of an initial flow rate. Moreover, five-layer bipolar membrane showed the average stream flow higher than the contrast film so that clearly.

[0033]

[Table 4]

[0034] Example 5SiO<sub>2</sub> In order to show permeability with a high layer, three-layer Pd/SiO<sub>2</sub> / Pd compound metal membrane was manufactured. The base metal was omitted

using palladium as a covering metal. It covered on the 1st page which has the thin layer of SiO<sub>2</sub> so that in an example 4 for palladium foil with a diameter [ of 5cm ], and a thickness of 25 micrometers. Next, it is the palladium foil test piece of other same dimensions SiO<sub>2</sub> It arranges on covering palladium and is SiO<sub>2</sub>. The layer was made to exist between two palladium foil. Subsequently, this assembly has been arranged in the radiographic examination cel, and the on-site laminating was carried out as in an example 5. The average hydrogen flow rates which pass along the bipolar membrane measured under the same condition as an example 1 were 3 / m<sup>2</sup>, and hr 31m.

[0035] WO<sub>3</sub> used as example 6 interlayer In order to show permeability with a high layer, three-layer Pd/WO<sub>3</sub> / Pd compound metal membrane was manufactured. The base metal was omitted using palladium as a covering metal. Palladium foil with a diameter [ of 5cm ] and a thickness of 25 micrometers is used, and they are about 94% of methylene chloride, about 5% of acetonitrile, and about 1% of Si (OMe)<sub>4</sub>. WCl<sub>6</sub> in the included mixture By applying diluted solution to the 1st page, it is WO<sub>3</sub>. The 1st page top of palladium foil was covered with the thin layer. Si<sub>4</sub> (OMe) SiO<sub>2</sub> In case it hydrolyzes, as a binder, it is \*\*\*\*\* WO<sub>3</sub>. A much more homogeneous coat is generated. It hydrolyzes promptly under existence of atmospheric-air moisture, and WCl<sub>6</sub> is WO<sub>3</sub>. The thin film was produced. Next, it is the palladium foil test piece of other same dimensions WO<sub>3</sub> It arranges on covering palladium and is WO<sub>3</sub>. The layer was made to exist between two palladium layers. Subsequently, this assembly has been arranged in a radiographic examination cel, and the on-site laminating was carried out as in an example 4. As a result of measuring the average hydrogen flow rate which passes along this bipolar membrane under the same condition as an example 1, 3 / m<sup>2</sup>, and hr were observed 42m.

[0036] MoO<sub>3</sub> used as example 7 interlayer In order to show permeability with a high layer, the same three-layer Pd/MoO<sub>3</sub> / Pd compound metal membrane as examples 5 and 6 were manufactured as follows. Palladium foil with a diameter [ of 5cm ] and a thickness of 25 micrometers is used, and it is MoCl<sub>5</sub> in the solvent mixture same to oneth of them as an example 6. By making a solution put, it is MoO<sub>3</sub>. The 1st page top of palladium foil was covered with the thin layer. MoCl<sub>5</sub> It hydrolyzes promptly under existence of atmospheric-air moisture, and is MoO<sub>3</sub>. The thin film was generated. Next, it is the palladium foil test piece of other same dimensions MoO<sub>3</sub> It arranges on covering palladium and is MoO<sub>3</sub>. The layer was made to exist between two palladium test pieces. Subsequently, this assembly has been arranged in a radiographic examination cel, and the on-site laminating was carried out as in an example 4. As a result of measuring the average hydrogen flow rate which passes along bipolar membrane under the same condition as an example 1, 3 / m<sup>2</sup>, and hr were observed 67m.

[0037] The compound metal membrane of nickel/MoO<sub>3</sub> / Cu/MoO<sub>3</sub> / nickel of 85 layers of examples was manufactured as follows. The copper disk with a diameter [ of 5cm ] and a thickness of 250 microns was used as a base metal, and, on the other hand, the nickel foil with a thickness of 25 microns was used as covering material. MoO<sub>3</sub> The thin layer was used as an interlayer and it was made to deposit as in an example 7 on one [ of a nickel foil

/ each ] front face with a diameter of 5cm of two piece. MoO<sub>3</sub> They are these [ of the covered nickel foil ] two piece MoO<sub>3</sub> It has arranged so that a side may adjoin two fields of copper foil. Subsequently, all these assemblies have been directly arranged in a radiographic examination cel, and carried out the on-site laminating between radiographic examinations as in an example 4. The average hydrogen flow rate which penetrates this bipolar membrane under the same conditions also in an example 1 was measured by 3 / m<sup>2</sup>, and hr 0.37m. This flow rate is equal to the flow rate which passes along a copper film (the thickness of 250 microns, diameter of 5cm) by the bottom of the conditions of the same temperature and the hydrogen pressure force. As expected, the full flow which penetrates this bipolar membrane is restricted by this copper base metal layer.

[0038] The example 95 layer Pd/Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/V/Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/Pd compound metal membrane was manufactured using the following procedure. The vanadium foil with a thickness of 25 micrometers was used as a base metal, and, on the other hand, the palladium foil of the same thickness as this was used as a covering metal. It is an yttrium in the toluene which contains HCl as a hydrolysis accelerator catalyst. Isopropoxide Y [O (i-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)]<sub>3</sub> By dropping the aquosity / methanolic solution to contain, it is Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. The thin layer was made to deposit on the both sides of this vanadium foil. This Y [O (i-C three H<sub>6</sub>)]<sub>3</sub> It hydrolyzed quickly in the interior of a room of 70% of relative humidity, and the thin coat generated on this vanadium. It attained by heating emission of a superfluous solvent, and the condensation to the oxide of a hydroxide by argon flowing down, and heating the so-called covering vanadium foil at 450 degrees C for 1 hour. In this way, Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> obtained The covering vanadium foil was covered with Pd and the on-site laminating was carried out over 2 hours at 700 degrees C under the argon of 100psig (780kPa).

[0039] Through the hydrogen flow rate, it measured for 13 days to this five-layer bipolar membrane. Average hydrogen flow rates are 3 / m<sup>2</sup>, and hr 16m, when it measures under the same conditions also in an example 1, and this film was maintaining 100% of that initial flow rate. These data are this Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A layer shows that the film stability superior to the five-layer Pd/NiO/V/NiO/Pd film (see the following example of a comparison) which contains NiO again is given from the Pd/V film which does not have the interlayer.

[0040] In order to show the advantage acquired from the hydrogen permeability interlayer of example 10 porosity, the 5 layer Pd/aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V/aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/Pd compound metal membrane was manufactured as follows. The vanadium disk with a diameter [ of 2.9cm ] and a thickness of 30 microns was used as a base metal, and, on the other hand, palladium foil with a thickness of 25 microns was used as a covering metal. The alumina paper ("APA-3" from the Jill Karr (Zircar) products company of the U.S. New York State New York whereabouts) which has 79% of porosity was used as an interlayer. This alumina with a diameter [ of 2.9cm ] and a thickness of 0.03cm has been arranged on both sides of a vanadium disk. Subsequently, the alumina exposed using palladium foil with a diameter of 3.8cm was covered. This compound metal membrane was incorporated into the trial cel, and, subsequently carried out the on-site laminating at 500 degrees C using the argon gas supply pressure of 100psig(s) (780kPa).

[0041] The average hydrogen flow rate which penetrates this bipolar membrane was measured at 500 degrees C using the hydrogen gas supply style of 99.95% of purity of 100psig (780kPa). Transmitted hydrogen was ambient pressure. Early hydrogen flow rates were 3 / m<sup>2</sup>, and hr 11.2m. After making it work for 1500 hours, the hydrogen flow rate was set to 3 / m<sup>2</sup>, and hr 11.1m. This shows 99% of an initial flow rate. For the comparison, the average hydrogen flow rate which penetrates the three-layer Pd/V/Pd contrast film manufactured by carrying out a laminating directly was measured under the same conditions, without using a mediation alumina layer for the palladium foil of the same thickness as the above at the same vanadium foil of thickness. when [ which is that initial value ] it decreases after 140-hour operation regularly 1.7m to 3 / m<sup>2</sup>, and hr and there is no intermediate alumina layer from 3 / m<sup>2</sup>, and hr 5.3m, as for the flow rate which penetrates this contrast film, the film holds 32% of that initial flow rate -- things were shown. Moreover, there were few flow rates which penetrate this three-layer contrast film than one half of the flow rates of five-layer bipolar membrane so that clearly.

[0042] Another five-layer bipolar membrane (Pd - 5 Ru/aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> / V/aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> / Pd - 5Ru) which has the hydrogen permeability interlayer of example 11 porosity was manufactured by the almost same approach also in the example 10. However, the alumina layer was formed from the alumina filter disk ("ANODISUKU 47 (Anodisc)" from a Watt Mann scientific company of Britain and the maid stone whereabouts) which has the thickness of about 70 microns, and the hole value of standard of 0.02 microns, and, on the other hand, the Pd - 5Ru foil with a thickness of 25 microns was used as a covering metal (Pd - 5Ru is Pd alloy containing about 5% of Ru). The average hydrogen flow rate which penetrates this five-layer bipolar membrane was measured by the same approach also in the example 10. This initial hydrogen flow rate of an average was 3 / m<sup>2</sup>, and hr 9.8m. After making it work for 400 hours, the hydrogen flow rate was set to 3 / m<sup>2</sup>, and hr 9.7m, and showed 98% of the original flow rate.

[0043] The almost same five-layer bipolar membrane as example 12 example 11 was created. However, the alumina layer was a thing from the same ingredient as the film in an example 10. 600 degrees C was used and also the average hydrogen flow rate which penetrates this film was measured by the same approach in the example 10. This initial hydrogen flow rate was 3 / m<sup>2</sup>, and hr 15.5m. After making it work for about 500 hours, in addition, this hydrogen flow rate is 3 / m<sup>2</sup>, and hr 15.5m, and did not show the fall from the original flow rate.

[0044] The almost same five-layer bipolar membrane as example 13 example 11 was created. However, this alumina layer was formed from the alumina cross ("ALK-15" from the Jill Karr products company) which has 50 - 80% of porosity, the diameter of 2.9cm, and the thickness of about 0.03cm. The average hydrogen flow rate which penetrates this film was measured by the same approach also in the example 12. This initial hydrogen flow rate was 3 / m<sup>2</sup>, and hr 18.5m. After making it work for about 200 hours, the hydrogen flow rate was set to 3 / m<sup>2</sup>, and hr 17.8m, and showed 96% of the first flow rate.

[0045] The five layer Pd/NiO/V/NiO/Pd compound metal membrane of examples of a



comparison was manufactured as follows. The vanadium foil with a thickness of 25 micrometers was used as a base metal, and, on the other hand, Pd foil of the same thickness as this was used as a covering metal. nickel<sub>2</sub> (OH) It is nickel (OH)<sub>2</sub> on the both sides of the suspension made to suspend in a basic (pH=12) water solution to vanadium. The thin layer was made to deposit. This vanadium foil / nickel<sub>2</sub> (OH) Covering was heated in the argon ambient atmosphere at 450 degrees C, condensation of the hydroxide was carried out to the oxide, and superfluous water was separated. Each side of this covered foil was covered with this Pd foil, and the on-site laminating was carried out over 2 hours at 700 degrees C to the bottom of the argon of 100psig (780kPa).

[0046] The average hydrogen flow rate which penetrates this five-layer bipolar membrane was measured by the same approach also in the example 1. This initial hydrogen flow rate was 3 / m<sup>2</sup>, and hr 11.3m. After making it work for about four days, the flow rate decreased to 3 / m<sup>2</sup>, and hr by 0.6m, and showed 5% of the initial flow rate. This result shows that the film in which a stable hydrogen flow rate is not shown is obtained by using NiO as an interlayer. It actually turns out that larger stability than the film (see the example 4) as this which does not have this middle NiO layer about the hydrogen flow rate with this same compound metal membrane is not shown.

[0047] There is no intention that the vocabulary and the expression which have been adopted on the above-mentioned specifications are not what used here for explanation and was used for limitation, and eliminate the equal object of the description indicated and illustrated by using such vocabulary and an expression or its part, and the range of this invention is specified and limited by only the claim.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of an example of the compound metal membrane for hydrogen separation of this invention.

[Drawing 2] It is the decomposition sectional view showing an example of an approach which manufactures the compound metal membrane for hydrogen separation of this invention.

[Description of Notations]

10 Compound Metal Membrane of Five Layers

11 Base Metal Layer

12 Microporosity Interlayer

12' microporosity interlayer

13 Covering Metal Layer

13' covering metal layer

14 Graphite Gasket

14' graphite gasket

Japanese Publication number : 07-185277 A

15 Stainless Steel Press Plate

15' stainless steel press plate

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 5 2 7 7

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 25 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	71/02	5 0 0	9153-4 D	
	69/12		9153-4 D	
C 0 1 B	3/50			

審査請求 未請求 請求項の数 2 0 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 6-273995

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 8 日

(31) 優先権主張番号 08/148999

(32) 優先日 1993 年 11 月 8 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591192661

ベンド リサーチ インコーポレイテッド  
BEND RESEARCH, INCORPORATED

アメリカ合衆国 オレゴン州 97701 ベ  
ンドリサーチ ロード 64550

(72) 発明者 デイビッド ジョン エドランド

アメリカ合衆国 オレゴン州 97756 レ  
ッドモンド エヌダブリュー アトキンソ  
ン 6575

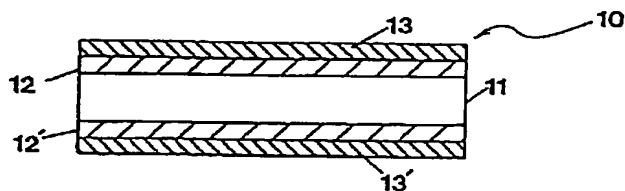
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)

(54) 【発明の名称】 水素分離用複合金属膜

(57) 【要約】

【目的】 水素を他のガスと分離するための水素透過性、水素選択性で、かつ安定な複合金属膜を得る。

【構成】 水素透過性中間層 (12, 12') により分離されている水素透過性非孔質ベース金属層 (11) および水素透過性非孔質被覆金属層 (13, 13') を具えた水素分離用複合金属膜 (10) であって、前記中間層は純金属または金属合金ではなく、400~1000℃の温度において、水素との反応または前記ベース金属との反応または前記被覆金属との反応によって熱力学的な水素不透過性の層を形成することがないものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素分離用複合金属膜において、水素透過性中間層によって分離されている水素透過性非孔質ベース金属層および水素透過性非孔質被覆金属層を具え、前記中間層は純金属または金属合金ではなく、400～1000℃の温度において、水素との反応または前記ベース金属との反応または前記被覆金属との反応によって熱力学的に安定な水素不透過性の層を形成することがないものであることを特徴とする水素分離用複合金属膜。

【請求項 2】 前記ベース金属は、水素透過性ランタニド；周期表の第 I B 族、第 III B 族、第 IV B 族、第 V B 族、第 VII B 族および第 VIII B 族からの水素透過性遷移金属；および前記金属を 20 重量%以上含有する水素透過性合金からなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 3】 前記被覆金属は、水素透過性遷移金属および該金属の水素透過性合金からなる群から選択された金属であり、前記被覆金属は 400℃以上の温度において化学的にも物理的にも安定であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 4】 前記被覆金属は、本質的に、周期表の第 VII B 族および第 VIII B 族からの遷移金属、および前記金属を 20 重量%以上含有する合金からなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 3 記載の複合金属膜。

【請求項 5】 前記被覆金属は、本質的に、Fe, Mn, Ni, Pd, Pt および Ru からなる群から選択された金属であることを特徴とする請求項 4 記載の複合金属膜。

【請求項 6】 前記中間層は微孔質であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 7】 前記中間層は酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 8】 前記中間層は酸化ランタンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 9】 前記中間層は酸化モリブデンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 10】 前記中間層は酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 11】 前記中間層は酸化タングステンであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 12】 前記中間層は酸化イットリウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 13】 前記中間層は硫化バナジウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 14】 前記ベース金属はバナジウムであり；前記被覆金属はパラジウム、白金およびその合金からなる群から選択された金属であり；前記中間層は多孔質酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の

複合金属膜。

【請求項 15】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はニッケル 20 重量%および銅 80 重量%を含有する合金であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 16】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はパラジウムであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 17】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属はニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 18】 前記ベース金属はバナジウムであり、前記被覆金属は白金であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属膜。

【請求項 19】 水素を他の気体から分離するに当り、水素含有供給気体流と請求項 1 記載の水素分離用複合金属膜とを、前記複合金属膜の供給側における水素分圧を前記複合金属膜の透過側における水素分圧より高くした条件下に接触させ、

水素を前記複合金属膜に選択的に透過させ、前記複合金属膜を透過する水素を分離することを特徴とする水素分離方法。

【請求項 20】 前記温度が 400℃以上であることを特徴とする請求項 19 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素分離用複合金属膜およびこの膜を使用して水素を他の気体から分離する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より水素透過膜は公知であり、通常、高分子膜、無機（非金属多孔質又は非孔質）膜、および緻密な（非孔質の）金属膜という 3 種類に分類される。高分子膜は他のガスに比して水素に対する選択性に限界があり、更には高温に対する耐性および代表的な供給ガス中に存在することのある反応性化学物質に対する耐性に限界があるという欠点を有する。

【0003】例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化スズおよび種々のゼオライトのような無機分子からなる多孔質の水素透過膜が研究されている。一例としては、「Hsieh, 33 Catal. Rev. Sci. Eng. 1(1991)」に開示されているものがある。かかる膜は極めて高い水素透過性を示すが、また、これらは多孔質という性質のために極めて低い水素選択性を呈するという欠点を有する。非孔質無機酸化物がイオン形態の水素に対して透過性を有することも知られている。例えば、米国特許第 5,094,927 号には、酸化ケイ素、周期表の第 IV B 族、V B 族、VI B 族および VIII 族の酸化物、周期表の第 II A 族および第 III B 族のフッ化物をベースとし、水素イオンに対し

て透過性を有する材料（ソリッドステートのプロトンコンダクタと称す）が開示されている。更に、モリブデンおよびタングステンの酸化物を水素イオンが透過する拡散係数はSermonらの「JCS Faraday Trans. I. 730 (1976)」で報告されている。

【0004】かかるソリッドステートのプロトンコンダクタは、これらを燃料電池内のカソードとアノードとの間に設置することにより使用され、これによりカソードとアノードとの間に水素の正味の輸送が行われる。しかし、かかるソリッドステートのプロトンコンダクタは、通常脆く、水素に対する透過性が比較的低く、一般的に、水素分離膜としての使用に関しては報告がない。例外としては、非孔質の酸化ケイ素膜があり、この膜は、粒界に沿った活性化表面—輸送機構により酸化ケイ素を通して水素を透過させることができると報告されている。Gavalas らの「44 Chem. Eng. Sci. 1829 (1989)」を参照のこと。かかる緻密な酸化ケイ素膜は、窒素に比して水素に対する選択性が極めて高いが、やはり脆く、高温での蒸気との反応性が高く、更にその用途が限られる。

【0005】水素に対して選択的な透過性を有する緻密な（非孔質の）金属膜も公知である。例えば、米国特許第4,388,479および第3,393,098号に開示されており、両米国特許は、例えば、パラジウム合金触媒膜のような第V I I B族および第V I I I族の合金膜を開示している。かかる金属膜は、他の気体に比して水素に対してほぼ完全な選択性を有し、高温（約1000℃まで）で操作でき、供給物質流中の気体に対して化学的耐性を有する点で、高分子膜および無機（非金属）膜より優れている。しかし、パラジウムは極めて高価であるため、いくらか安価である遷移金属合金のベース金属をパラジウムまたはパラジウム合金で被覆することにより水素透過性複合金属膜を製造しようという努力が行われている。例えば、米国特許第4,468,235号および第3,350,846号を参照のこと。かかるベース金属上に被覆するパラジウム又はパラジウム合金には、比較的少量のみのパラジウムが用いられ、これによりベース金属に化学的耐性が付与され、ある場合には金属膜表面上への水素の吸着速度が増大する。しかし、かかる被覆金属膜は、高温の使用条件下において、被覆金属がベース金属中に拡散する傾向があり、これによりかかる複合金属膜によって得られる水素透過性および化学的耐性が消失してしまうという固有の欠点を有する。米国特許第4,496,373号には、非孔質の水素透過性複合金属膜が開示されており、この複合金属膜には、特定組成のパラジウム合金で被覆された特定組成のベース金属合金に関する金属間拡散の問題がある。しかし、パラジウム合金被覆およびベース金属合金の組成を狭い範囲に限定してパラジウムをベース金属合金ではなく被覆金属中に分配するのに好都合である。従って、

かかる研究は、現在では一般的なものではなく、合金組成に関する厳しい制御を必要とし、膜を製造するのに用いる金属を選択する際に変動がほとんど許されない。

【0006】金属基板に対する水素透過性金属膜の拡散結合を容易にするために中間反応層を設けることが知られている。例えば、ロシア国特許第1,058,587号には、限定されていない金属基板に、パラジウムまたはパラジウム合金の膜を拡散—溶接することにより、拡散に基づく水素分離器に用いる膜素子を製造する方法が開示されている。特に、上記ロシア国特許第1,058,587号には、先ず水素透過性被覆金属を高温で飽和させ、次いでいわゆる水素負荷(so-hydrogen-loaded)被覆金属を冷却し、その後ベース金属と被覆金属とが互に一体に溶接されるべき区域であるベース金属と被覆金属との間の区域全体にわたって、金属酸化物の超微細粉末を「反応性ガスケット」として被着させ、次いで生成した複合体に高圧（2000～2500psi）および高温（650～700℃）を作用させて、被覆金属とベース支持金属との間において「拡散溶接」を達成する。拡散溶接は、水素負荷被覆金属から脱着された水素により、金属酸化物「反応性ガスケット」中間層が純金属に完全に還元される結果である。しかし、(1)パラジウムまたはパラジウム合金の膜が拡散結合溶接を介して金属基板の端縁部にのみ付着しているかどうか、あるいは(2)パラジウム又はパラジウム合金の膜が金属基板および拡散結合溶接の表面を完全に被覆しているかどうか、という点が不明である。第1の場合には、膜の溶接部は水素透過性を必要としない。これは、水素がパラジウムまたはパラジウム合金の膜の未溶接部分を透過することのみを要求され、かつこの膜の水素透過性部分が複合金属膜ではなく、むしろ単にパラジウムまたはパラジウム合金の膜であるからである。この場合の欠点は、パラジウム又はパラジウム合金の膜を自立性にするのに十分な厚さにする必要がある、従って膜は受け入れることができない程高価になることである。第2の場合には、得られる複合膜は、金属または金属合金の中間層を有し、この膜は、当該膜の全水素透過性の低下を伴う。

【0007】本発明の目的は、従来の水素透過性複合金属膜の上記および他の欠点を解決し、優れた水素分離用複合金属膜および該膜を使用して水素を他の気体から分離する方法を提供することにある。

【0008】本発明は水素透過性、水素選択性でかつ安定な複合金属膜およびこの膜を用いて水素を他のガスと選択的に分離する方法に関するものである。上記膜の本質的構造は非孔質水素透過性ベース金属と、水素透過性中間層により分離された非孔質水素透過性被覆金属から成り、但し中間層は純粋な金属または金属合金ではなく、標準操作温度でかつ水素の存在下で、水素と反応しないかまたはベース金属または被覆金属と反応して水素不透過性層を形成しない意味で熱力学的に安定である。

このような複合膜は操作条件でベース層と被覆金属との間の相互金属拡散を殆ど防止し、ベース金属が、その水素透過性を保持することを可能にし、2つの性質により高流量および膜の長い寿命が得られる。

【0009】すべての複合膜およびその構成層は水素ガスを選択的に透過することができ、従来のように、主たる特徴が水素および他のガス、例えば窒素、一酸化炭素、硫化水素、水蒸気、アンモニアまたはメタン、エタン、プロパンもしくはオレフィンのような炭化水素を含む供給原料ガスを膜の透過側において、一般に400℃以上の温度で、かつ水素分圧に関して膜の供給原料側における高い水素分圧で接触させ、水素を複合膜を介して、選択的に透過させ、透過した水素を収集することから成る従来法により水素を他のガスと分離するのに用いることができる。膜は400℃の温度、例えば周囲温度(0℃~50℃)でも水素を選択的に透過するので、膜はこれ等の低い温度でも水素を分離するのに用いられ、膜の水素透過性が低い温度で低下するので経済的制限だけを受ける。また透過水素は収集する必要はなく、燃やして水とするかまたは一掃ガスを用いて膜の透過側から除去することができる。また複合膜は米国特許第5217506号に開示されているような水素分離法にも有用である。複合膜の水素選択性は顕著で、500℃でかつ透過側で周囲圧力における水素の分圧で100 psig (7.03 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ) で $\geq 0.001 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ の流量(flux)で $\geq 100$ の選択性を示す。

【0010】本発明の複合膜は、特に高温の条件下で安定である。特に複合膜は透過側において $\geq 500^\circ\text{C}$ 、周囲温度で100 psig (7.03 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ)の水素供給流に曝露する場合、700℃で100時間、500℃で1500時間までの連続操作時間に亘ってその最初の流量の $\geq 20\%$ を保持する。ここで示すように、この安定性は中間膜の存在に直接帰せられる。本発明の金属膜のベースメタルは、周期律表第IB, IIIB, IVB, VB, VIIBおよびVIII族の水素透過性遷移金属；水素透過性ランタニド金属；および上記金属を $\geq 20$ 重量%含有する水素透過性合金から選ばれ、10~250ミクロンの厚さとしてすることができる。

【0011】被覆金属は少なくとも400℃の温度で化学的および物理的に安定である水素透過性遷移金属であり、周期律表第VIIBおよびVIII族の遷移金属から選ぶのが好ましく、最も好ましくは、Fe, Mn, Ni, Pd, Pt, Ruおよび上記金属を $\geq 20$ 重量%含む水素透過性合金で、0.01~25ミクロンの厚さであるのが好ましい。

【0012】水素は中間層を含む膜の各層を通して容易に拡散しなければならないので、中間層の重要な特徴は、約400℃~約1000℃の範囲の温度でベースメタルまたは被覆金属のいずれかと反応することにより、

水素不透過性の熱力学的に安定な物質、化合物または混合物を形成しない物質から形成されることである。ここで「熱力学的に安定」な物質、化合物または混合物とは、一般にそれ等の形成の自由エネルギーがかかる温度において約10 kcal/モルより小である物質、化合物または混合物を意味する。ここで「水素不透過性」とは、複合金属膜内に形成された後、複合金属膜の水素または水素イオンの透過性を、水素不透過性物質、化合物または混合物を形成する前の水素または水素イオン透過性に対して著しく低下せしめる物質、化合物または混合物を意味する。ここで、水素透過率が「著しく低下」とするとは、複合膜の水素または水素イオン透過率が100 psig (7.03 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ)の水素圧力および約400℃以上であるが、約1000℃より低い温度で約100時間操作後最初の値の80%より多く低下することを意味する。特に中間層は、操作条件(400~1000℃の範囲の温度)下で水素によるかまたはベース金属のいずれかによる酸化物または硫化物の還元に対して熱力学的に安定である。

【0013】中間層として用いるのに適する物質を選定する際、中間層と水素不透過性層を形成するためのベース金属の感受性を考慮することが重要である。例えば周期律表の第IIIB, IVBおよびVB族からの水素透過性遷移金属は周期律表の第VIIBおよびVIII族の水素透過性遷移金属より著しく反応性が大である。従って、ベース金属を前者の群から選定する場合には、代表的中間層はアルミニウムおよびケイ素の酸化物であるのが好ましい。然しベース金属を第VIIBおよびVIII族から選定する場合には、代表的中間層は、ランタニド金属、スカンジウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、ホウ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、ハフニウムおよびニオブのすべての酸化物および硫化物；ケイ素の炭化物および窒化物；チタン、ニオブ、バナジウム、タンタル、ハフニウムおよびジルコニウムの炭化物、窒化物およびケイ化物；スカンジウムおよびイットリウムの弗化物；ゼオライト；グラファイト；およびダイヤモンドを含む広範囲の種類から選定するのが好ましい。

【0014】中間層は0.1~300ミクロンの厚さとするのがよく、被覆金属とベース金属との間に連続層として適用し、ベース金属と被覆金属との間の接触を防止するだけでなく、また水素以外のすべての元素がベース金属と被覆金属との間に相互拡散するのを著しく低減するのに役立つ。中間層は、上記他の条件を満足する場合には、非孔質または多孔質とすることができる。中間層が多孔質である場合には、平均孔径は被覆金属層の厚さに等しいかまたは厚さより小さいのが好ましい。

【0015】図1にベース金属層11、2層の微孔質中間層12および12'並びに2層の被覆金属層13および13'を備える5層複合金属膜10の好適例を示す。中間層および被覆金属層を、それぞれ2層12および1

2' 並びに13および13'で示すが、それぞれの単一層12および13を備える本発明の本質的3層構造の複合金属膜も有用な例である。また被覆金属層13および13'は2または3層以上の層から構成することもできる。

【0016】本発明の複合金属膜の製造は(1)高い温度および圧力を用いる積層法、例えば均衡熱加圧；(2)ロールクラッド；(3)熱蒸発；(4)化学—またはプラズマ—蒸着；および(5)陽極酸化または他の化学的酸化法若しくは電解酸化法を含む種々の方法により達成することができる。図2は温度/圧力積層法による製造を図式に示す。図2に積層前の図1に示す複合金属膜を分解して断面図で示し、図中同じ番号は同じ構成部分を示す。図2にグラファイトガasket14および14'並びにステンレススチールプレス板15および15'を示す。グラファイトガasket14および14'は積層中膜が空気10に曝されるのを封止して酸化に対して保護する。中間層は最初にベース金属上に無機酸化物または硫化物層を堆積することによりベース金属に化学的に被着するのが好ましい。酸化物の場合には、ベース金属は酸化物への前駆物質、例えば $\text{SiCl}_4$  (または濃塩化水素酸の触媒量と $\text{Si}(\text{OMe})_4$ )、 $\text{WCl}_6$ 若しくは $\text{MoCl}_5$ または $\text{Al}$ 、 $\text{La}$ 若しくは $\text{Y}$ のアルコキシドの溶液を噴霧、スピニングまたは浸漬により被覆し、次いで加水分解して酸化物層を形成する。或いはまた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層は陽極酸化またはアルミニウムを化学的または電解的に酸化することにより形成することができる。金属硫化物の場合には、ベース金属を単に硫化物ガス、例えば硫化水素に高い圧力および温度で短時間、例えば5~15分間曝露すればよい。或いはまたベース金属を、硫化物への前駆物質、例えば $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 若しくは $\text{VCl}_3$ の溶液を噴霧、スピニング若しくは浸漬により、被覆し、次いで硫化水素と反応させて硫化物層を形成すればよい。尚酸化物または硫化物層を被着する他の方法は、所望の酸化物または硫化物のベース金属へのプラズマ堆積または蒸着による方法である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

バナジウムベース金属層を有し、その両側を $\text{SiO}_2$ 層で被覆し、両 $\text{SiO}_2$ 層をさらにニッケル層で被覆してなる5層 $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ 複合金属膜を、以下の手順を用いて製造した。直径が5cmであり、厚さが $152\mu$ であるバナジウムディスクをベース金属層として用い、複合膜に良好な機械的特性を与えた。厚さが $25\mu$ であるニッケル箔を被覆材料として用い、複合膜に化学的不活性を与えた。

【0018】複合金属膜を製造するにあたり、 $\text{SiCl}_4$ を塩化メチレンに溶解した1M溶液に室温でバナジウムディスクを浸漬することにより、 $\text{SiO}_2$ 薄層をバナ

ジウムディスクの両側に浸漬被覆させた。塩化メチレン溶媒が蒸発するに従って、 $\text{SiCl}_4$ は大気中の水分の存在下で急速に加水分解され、厚さが約 $25\mu$ である $\text{SiO}_2$ フィルムが形成した。 $\text{SiO}_2$ 層とバナジウムとの間に良好な接着が観察された。次に、図2に示すように、 $\text{SiO}_2$ で被覆したバナジウムディスクとニッケル箔とを $700^\circ\text{C}$ で20000ポンド(9,072kg)の圧力下で4時間積層して複合膜を製造した。このようにして製造された複合膜は可撓性であり、彎曲させた際に離層の兆候を示さなかった。

【0019】複合膜を通る平均水素流量を、100psig(780kPa)の純度99.999%の水素ガス供給流を用いて、 $700^\circ\text{C}$ において測定した。(透過水素は周囲圧であった。)比較のために、同一の厚さのニッケル箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に介在 $\text{SiO}_2$ 層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の3層膜を通る平均水素流量を同一条件下で測定した。50時間操作後の初期流量に関する平均水素流量( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{時間}$ )の結果を以下の表1に示す。

【0020】

【表1】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5層	0.9	0.6	67
3層	0.15	0.005	4

【0021】この5層複合膜に関して、水素透過性に対して最大の抵抗性を示す層(即ち、最も低い水素透過性を有する層)は薄いニッケル被膜であった(直径が5cmであり、厚さが $25\mu$ であるニッケル膜を通る限界水素流量は $0.9\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であった)。複合膜を通る水素透過速度の実測値は各々の化学的に異なる膜の層を通る透過速度を超えることができないため、 $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ 膜のニッケル被膜が全体の水素流量を制限した。

【0022】この実施例が示すように、中間 $\text{SiO}_2$ 層を有する5層複合金属膜は、中間 $\text{SiO}_2$ 層を有していない3層対照膜より高い流量および長い寿命(初期流量の67%を保持した)を示し、これは $\text{SiO}_2$ 中間層が水素流量の過度の低下を防止するのに効果的であることを示す。

【0023】実施例2

7層 $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{Ni}$ 複合金属膜を以下のように製造した。直径が5cmであり、厚さが $152\mu$ であるバナジウムディスクをベース金属層として用いた。厚さが $31\mu$ である2層 $\text{Ni}/\text{Cu}$ 箔(6 $\mu$ の $\text{Ni}$ 箔と $25\mu$ の $\text{Cu}$ 箔とを積層することにより製造した)を被覆材料として用い、複合膜に化学的不活性を与えた。バナジウムディスクと $\text{Ni}/\text{Cu}$ 被

10

20

30

40

50

膜との間の薄い ( $\leq 25 \mu$ )  $\text{SiO}_2$  層を中間層として用い、触媒量の濃  $\text{HCl}$  を含むメタノールに  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  を溶解した 1 M 溶液をバナジウムディスクに回転塗布することにより、この中間層を堆積した。 $\text{SiO}_2$  で被覆したバナジウムディスクと  $\text{Ni}/\text{Cu}$  箔とを実施例 1 とほぼ同様にして積層し、 $\text{Cu}$  側を  $\text{SiO}_2$  層に面するようにした。

【0024】このようにして製造された複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同様の方法で測定した。比較のために、同一の厚さの  $\text{Ni}/\text{Cu}$  箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に介在  $\text{SiO}_2$  層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の 5 層膜を通る平均水素流量を同一条件下で測定した。72 時間操作後の結果を以下の表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

膜	流量 (初期)	流量 (72時間後)	初期流量 %
7-層	2.4	2.4	100
5-層	0.6	0.06	10

【0026】明らかなように、 $\text{Cu}$  と  $\text{V}$  との間に  $\text{SiO}_2$  中間層を有する 7 層複合膜は、中間の  $\text{SiO}_2$  層を有していない 5 層対照膜より高い流量および安定な水素流量を示した。

【0027】実施例 3

5 層  $\text{Ni}/\text{硫化V}/\text{V}/\text{硫化V}/\text{Ni}$  複合金属膜を以下のように製造した。直径が 5 cm であり、厚さが  $152 \mu$  であるバナジウムディスクをベース金属として用い、一方厚さが  $6 \mu$  である  $\text{Ni}$  箔を被覆材料として用いた。硫化バナジウム薄層を中間層として用い、バナジウムディスクを  $30 \text{ psig}$  ( $234 \text{ kPa}$ ) の  $\text{H}_2\text{S}$  に  $70^\circ\text{C}$  で 10 分間暴露することにより、この中間層をバナジウムディスクの両側に形成した。硫化バナジウム層とバナジウムディスクとの間に良好な接着が観察された。次に、硫化バナジウムで被覆したバナジウムディスクと  $\text{Ni}$  箔とを  $700^\circ\text{C}$  で  $20000$  ポンド ( $9072 \text{ kg}$ ) の圧力下で 4 時間積層した。

【0028】この複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同様の方法で測定し、同一の厚さの  $\text{Ni}$  箔を同一の厚さのバナジウムディスク上に同一条件下で介在硫化バナジウム層を用いることなく直接積層することにより製造した対照の 3 層膜を通る平均水素流量と比較した。50 時間操作後の結果を以下の表 3 に示す。

【0029】

【表 3】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5-層	0.062	0.046	74
3-層	0.14	0.004	3

【0030】明らかなように、硫化バナジウム中間層を有する 5 層複合膜は、最初には比較的低い水素流量を示したが、50 時間後には、中間層を有していない対応する 3 層  $\text{Ni}/\text{V}/\text{Ni}$  対照膜の 10 倍より大きい水素流量を示した。(この実施例の 5 層複合膜を通る流量は、硫化バナジウム中間層の水素透過性が  $\text{SiO}_2$  層より低いため、実施例 1 のものより低かった。)

【0031】実施例 4

5 層  $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\text{V}/\text{SiO}_2/\text{Pd}$  複合金属膜を次のようにして製造した。直径 5 cm および厚さ  $30 \mu$  m のバナジウムディスクをベース金属として用い、厚さ  $25 \mu$  m のパラジウム箔を被覆物質として用いた。 $\text{SiO}_2$  の薄層を中間層として用いた。 $\text{SiO}_2$  層は、 $\text{Pd}$  薄膜の 2 つの直径 5 cm 試験片のそれぞれの 1 面に、まず  $\text{Pd}$  の表面上に触媒量の  $\text{HCl}$  を含むメタノールの薄膜を設け、次に、メタノール/ $\text{HCl}$  を蒸発させる前に、それぞれの  $\text{Pd}$  表面が完全に被覆されるまで  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  を滴下することにより堆積させた；大気水分との反応による  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  の加水分解により薄い ( $\leq 25 \mu$  m)  $\text{SiO}_2$  層を得た。 $\text{SiO}_2$  被覆  $\text{Pd}$  箔の 2 つの試験片を  $\text{SiO}_2$  層の下のバナジウムディスクの両側に配置した。次に全アセンブリを直接に透過試験セル上に配置し、透過試験中に  $100 \text{ psig}$  ( $780 \text{ kPa}$ ) のガス供給圧を用いて  $700^\circ\text{C}$  で積層して積層物を得た。複合膜を通る平均水素流量を実施例 1 と同一の条件下にほぼ 6 時間測定し、約 2 時間後に  $25.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  で安定することが実測された。この高流量は、パラジウムを被覆金属として、ニッケルまたはニッケル/銅合金ではなく、ニッケルまたはニッケル/銅合金より水素に対して高い透過性を有するパラジウムを使用した結果である。50 時間の操作後でさえ、膜を通る流量は  $25.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  で一定に維持された。これは膜が当初の流量の 100% を保持することを示すものである。

【0032】比較のために、3 層対照膜を、同一厚さのパラジウム箔を同一厚さのバナジウム箔に介在  $\text{SiO}_2$  層を用いずに直接積層することにより製造し、この 3 層対照膜を通る平均水素流量を同一条件下に測定した。この 3 層対照膜を通る流量は初期の値  $19 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  から 6 時間後の  $14 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  にまで、次に 50 時間操作後の  $0.91 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  まで着実に減少し、中間  $\text{SiO}_2$  層を用いない膜は初期流量の 5% のみを保持することを示した。また明らかなように、5 層複合膜は対照膜より高い平均流量を示した。



【0033】

【表4】

膜	流量 (初期)	流量 (50時間後)	初期流量 %
5層	25.3	25.3	100
3層	19	0.91	5

## 【0034】実施例5

SiO<sub>2</sub>層の高い透過性を示すために、3層Pd/SiO<sub>2</sub>/Pd複合金属膜を製造した。パラジウムを被覆金属として用い、ベース金属を省略した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を、実施例4におけるように、SiO<sub>2</sub>の薄層を有する1面上に被覆した。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をSiO<sub>2</sub>被覆パラジウム上に配置して、SiO<sub>2</sub>層を2つのパラジウム箔の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セルに配置し、実施例5におけるように現場積層した。実施例1と同一条件下に測定した複合膜を通る平均水素流量は、31m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。

## 【0035】実施例6

中間層として用いるWO<sub>3</sub>層の高い透過性を示すために、3層Pd/WO<sub>3</sub>/Pd複合金属膜を製造した。パラジウムを被覆金属として用い、ベース金属を省略した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を用い、約94%の塩化メチレン、約5%のアセトニトリル、および約1%のSi(OMe)<sub>4</sub>を含む混合物中のWCl<sub>6</sub>希釈溶液を1面に塗布することにより、WO<sub>3</sub>の薄層によってパラジウム箔の1面上を被覆した。Si(OMe)<sub>4</sub>は、SiO<sub>2</sub>に加水分解される際に、結合剤としてはたいてWO<sub>3</sub>の一層均質な被膜を生成する。WCl<sub>6</sub>は大気水分の存在下に速やかに加水分解してWO<sub>3</sub>の薄膜を生じた。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をWO<sub>3</sub>被覆パラジウム上に配置してWO<sub>3</sub>層を2つのパラジウム層の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セル内に配置し、実施例4におけるように現場積層した。この複合膜を通る平均水素流量を実施例1と同一条件下に測定した結果、42m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrが観察された。

## 【0036】実施例7

中間層として用いるMoO<sub>3</sub>層の高い透過性を示すために、実施例5および6と同様の3層Pd/MoO<sub>3</sub>/Pd複合金属膜を次のようにして製造した。直径5cmおよび厚さ25μmのパラジウム箔を用い、その1面に実施例6と同一の溶媒混合物中のMoCl<sub>5</sub>溶液を被着させることにより、MoO<sub>3</sub>の薄層によってパラジウム箔の1面上を被覆した。MoCl<sub>5</sub>は大気水分の存在下に速やかに加水分解してMoO<sub>3</sub>の薄膜を生成した。次に他の同一寸法のパラジウム箔試験片をMoO<sub>3</sub>被覆パラジウム上に配置して、MoO<sub>3</sub>層を2つのパラジウム試験

片の間に存在させた。次いでこのアセンブリを透過試験セル内に配置し、実施例4におけるように現場積層した。複合膜を通る平均水素流量を実施例1と同一条件下に測定した結果、67m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrが観察された。

## 【0037】実施例8

5層のNi/MoO<sub>3</sub>/Cu/MoO<sub>3</sub>/Niの複合金属膜を、次のようにして製造した。直径5cmおよび厚さ250ミクロンの銅製ディスクをベース金属として使用し、一方厚さ25ミクロンのニッケル箔を被覆材料として使用した。MoO<sub>3</sub>の薄層を中間層として使用し、実施例7におけるように、直径5cmのニッケル箔の2つのピースの各々の一方の表面上に堆積させた。MoO<sub>3</sub>を被覆したニッケル箔のこれら2つのピースを、MoO<sub>3</sub>の側が銅箔の2つの面に隣接するように配置した。次いでこの全アセンブリを、透過試験セル中に直接に配置し、実施例4におけるように、透過試験の間に現場積層した。実施例1におけると同じ条件下でこの複合膜を透過する平均水素流量を、0.37m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrで測定した。この流量は、同じ温度および水素圧力の条件下で銅膜(厚さ250ミクロン、直径5cm)を通る流量に等しい。予期されたように、この銅ベース金属層によって、この複合膜を透過する全流量が制限されている。

## 【0038】実施例9

5層Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd複合金属膜を、次の手順を使用して製造した。厚さ25μmのパナジウム箔をベース金属として使用し、一方これと同じ厚さのパラジウム箔を被覆金属として使用した。加水分解促進触媒としてHClを含有するトルエン中にイットリウムイソプロポキシドY[O(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>3</sub>を含有する水性/メタノール性溶液を滴下することによって、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄層を、このパナジウム箔の両側に堆積させた。このY[O(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>3</sub>は、相対湿度70%の室内で急速に加水分解され、このパナジウム上に薄い皮膜が生成した。過剰の溶媒の放出と、水酸化物の酸化物への縮合とを、アルゴン流下で、いわゆる被覆パナジウム箔を450℃で1時間加熱することによって、達成した。こうして得られたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆パナジウム箔をPdによって被覆し、100psig(780kPa)のアルゴン下で700℃で2時間にわたって現場積層した。

【0039】水素流量を、この5層複合膜に通して13日間測定した。平均水素流量は、実施例1におけると同じ条件下で測定した場合に16m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであり、この膜は、その初期流量の100%を維持していた。これらのデータは、このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が中間層を有していないPd/V膜より、またNiOを含有する5層Pd/NiO/V/NiO/Pd膜(下記の比較例を参照)より優れた膜安定性を付与することを示す。

## 【0040】実施例10

多孔質の水素透過性中間層から得られる利点を示すために、5層Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd複合金属膜を次のようにして製造した。直径2.9cmおよび厚さ30ミクロンのバナジウムディスクをベース金属として使用し、一方厚さ25ミクロンのパラジウム箔を被覆金属として使用した。79%の気孔率を有するアルミナ紙（米国ニューヨーク州ニューヨーク所在のジルカー（Zircar）プロダクツ社からの「APAA-3」）を中間層として使用した。直径2.9cmおよび厚さ0.03cmのこのアルミナをバナジウムディスクの両側に配置した。次いで、直径3.8cmのパラジウム箔を使用して露出したアルミナを被覆した。この複合金属膜を、試験セル中に組み込み、次いで100psig（780kPa）のアルゴンガス供給圧力を使用して500℃で現場積層した。

【0041】この複合膜を透過する平均水素流量を、100psig（780kPa）の純度99.95%の水素ガス供給流を使用して500℃で測定した。透過した水素は周囲圧力であった。初期の水素流量は11.2m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。1500時間稼働させた後に、水素流量は11.1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrになった。これは初期流量の99%を示す。比較のために、前記と同じ厚さのパラジウム箔を同じ厚さのバナジウム箔に、介在アルミナ層を使用することなく、直接に積層することによって製造した3層Pd/V/Pd対照膜を透過する平均水素流量を、同じ条件下で測定した。この対照膜を透過する流量は、その初期値である5.3m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrから、140時間稼働後の1.7m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrに定常的に減少し、中間アルミナ層がない場合には、膜がその初期流量の32%のみを保持することことを示した。また、明らかなように、この3層対照膜を透過する流量は、5層複合膜の流量の1/2よりも少なかった。

#### 【0042】実施例11

多孔質の水素透過性中間層を有する別の5層複合膜（Pd-5Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd-5Ru）を、実施例10におけるとはほぼ同じ方法で製造した。ただし、約70ミクロンの厚さおよび0.02ミクロンの孔規格値を有するアルミナフィルターディスク（英国、メイドストーン所在のワットマン・サイエンティフィック社からの「アノディスク（Anodisc）47」）からアルミナ層を形成し、一方厚さ25ミクロンのPd-5Ru箔を被覆金属として使用した（Pd-5Ruは、約5%のRuを含有するPd合金である）。この5層複合膜を透過する平均水素流量を、実施例10におけると同じ方法で測定した。この平均初期水素流量は9.8m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。400時間稼働させた後に、水素流量は9.7m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrになり、当初の流量の98%を示した。

#### 【0043】実施例12

実施例11とはほぼ同じ5層複合膜を作成した。ただし、

アルミナ層は実施例10における膜と同じ材料からのものであった。この膜を透過する平均水素流量を、600℃を用いた他は実施例10におけると同じ方法で測定した。この初期水素流量は15.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。約500時間稼働させた後に、この水素流量はなお15.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであり、当初の流量からの低下を示さなかった。

#### 【0044】実施例13

実施例11とはほぼ同じ5層複合膜を作成した。ただし、このアルミナ層は、50~80%の気孔率と、2.9cmの直径と、約0.03cmの厚さとを有するアルミナクロス（ジルカー・プロダクツ社からの「ALK-15」）から形成した。この膜を透過する平均水素流量を、実施例12におけると同じ方法で測定した。この初期水素流量は18.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。約200時間稼働させた後に、水素流量は17.8m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrになり、最初の流量の96%を示した。

#### 【0045】比較例

5層Pd/NiO/V/NiO/Pd複合金属膜を、次のようにして製造した。厚さ25μmのパラジウム箔をベース金属として使用し、一方これと同じ厚さのPd箔を被覆金属として使用した。Ni(OH)<sub>2</sub>を塩基性（pH=12）の水溶液中に懸濁させた懸濁液から、バナジウムの両側上に、Ni(OH)<sub>2</sub>の薄層を堆積させた。このバナジウム箔/Ni(OH)<sub>2</sub>被覆を450℃でアルゴン雰囲気中で加熱し、水酸化物を酸化物に縮合させ、過剰の水を遊離させた。この被覆された箔の各面をこのPd箔によって被覆し、100psig（780kPa）のアルゴン下に700℃で2時間にわたり現場積層した。

【0046】この5層複合膜を透過する平均水素流量を、実施例1におけると同じ方法で測定した。この初期水素流量は、11.3m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrであった。約4日間稼働させた後に、流量は、0.6m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hrに減少し、初期流量の5%を示した。この結果は、中間層としてNiOを使用することによって、安定な水素流量を示さない膜が得られることを示す。実際に、この複合金属膜は、水素流量に関しては、この中間NiO層を有していないこれと同じ膜（実施例4を参照）よりも大きい安定性を示さないことが分かる。

【0047】上述の明細書で採用してきた用語および表現は、ここでは、説明のために使用したものであって、限定のために使用したものではなく、このような用語および表現を使用することによって、記載しかつ図示した特徴の均等物またはその一部分を排除するという意図はなく、本発明の範囲は、特許請求の範囲のみによって規定され、限定される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素分離用複合金属膜の一例の断面図である。

15

16

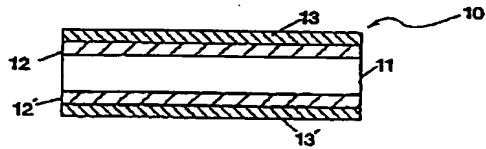
【図 2】 本発明の水素分離用複合金属膜を製造する方法の一例を示す分解断面図である。

【符号の説明】

- 10 5層の複合金属膜
- 11 ベース金属層
- 12 微孔質中間層
- 12' 微孔質中間層

- 13 被覆金属層
- 13' 被覆金属層
- 14 グラファイトガスケット
- 14' グラファイトガスケット
- 15 ステンレススチールプレス板
- 15' ステンレススチールプレス板

【図 1】



【図 2】

